

10/030198

05 JAN 2002

APPENDIX

Metal 1287-WCG
Dr. Smt PCT 1/2001 US

TITLE: METHOD AND DEVICE FOR THE CATALYTIC HANDLING OF SULFUR
AND NITROGEN OXIDES CONTAINING SULFUR AND OXYGEN
CONTAINING EXHAUST GASES

LIST OF INVENTORS:

1. Gurudas SAMANT
2. Gerd SAUTER

CLAIM TO PRIORITY:

Priority is hereby claimed under 35 U.S.C. 119 on the basis of German Application
Serial No. 100 11 325.7, filed on March 10, 2000.

"Express Mail" Mailing Label No. EV 015940906US

Date of Deposit: January 4, 2002

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service
"Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated
above and is addressed to BOX PCT, Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C.
20231.

NORRIS, McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

By: William A. Newberry



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 11 325 A 1**

(51) Int. Cl. 7:
B 01 D 53/86
B 01 D 53/88

(21) Aktenzeichen: 100 11 325.7
(22) Anmeldetag: 10. 3. 2000
(43) Offenlegungstag: 27. 9. 2001

DE 100 11 325 A 1

(71) Anmelder
Samant, Gurudas, Dr., 35112 Fronhausen, DE

(72) Erfinder:
Samant, Gurvdas, Dr., 35112 Fronhausen, DE;
Sauter, Gerd, 91788 Pappenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Behandlung von Schwefel- und Stickoxiden enthaltenden staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen

(57) Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur katalytischen Behandlung von Schwefel- und Stickoxide enthaltenden staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen aus chemischen Prozessen oder der Verbrennung von fossilen oder Sekundärbrennstoffen werden unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten und Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium in einem Reaktor mit festem Katalysator im Temperaturbereich von 200°C bis 500°C die Abgase von Schwefel- und Stickoxiden befreit.

DE 100 11 325 A 1

Bei chemischen Prozessen oder bei der Verbrennung von fossilen oder Sekundärbrennstoffen – wie Müll oder aufbereitetem Müll – entstehen Abgase, die neben anderen Schadstoffen auch Schwefel- und Stickoxide enthalten. In der Fachwelt werden die Schwefeloxide (SO_2 und SO_3) als SO_x und die Stickoxide (NO , NO_2 und N_2O) als NO_x bezeichnet. Schwefel- und Stickoxide sind gasförmige Schadstoffe, die als Umweltgifte wirken und daher aus den Abgasen entfernt werden müssen, bevor diese in die Atmosphäre gelangen. In den zurückliegenden Jahren wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die Schwefel- und Stickoxidemissionen zu mindern. Im Zusammenhang mit der Entstickung von Abgasen sind mehrere Verfahren in Anwendung. Das derzeit am häufigsten eingesetzte Verfahren ist das SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction). Dabei werden Ammoniak oder ammoniumhaltige Verbindungen in die Katalysator enthaltende Reaktionskammer eingeleitet und die Stickoxide im Rauchgas zu Stickstoff und Wasserdampf umgesetzt. Im Zusammenhang mit dem SCR-Verfahren wird berichtet, dass bei SO_2 -haltigen Abgasen Schwefelsäure und Ammoniumhydrogensulfat gebildet werden. Die Bildung von Schwefelsäure und Ammoniumhydrogensulfat ist unerwünscht, da sie in den Anlageteilen, die hinter dem Reaktor geschaltet sind, erhebliche Korrosionsprobleme verursachen. Aufgrund dessen werden in der Regel bei SO_2 -haltigen Abgasen gesonderte Entschwefelungsanlagen vor das SCR-Verfahren eingeschaltet, die nach dem Prinzip der Trocken- oder Nass-Rauchgas-Entschwefelungs-Anlage (REA) arbeiten. Bei nassen Verfahren wird das Abgas abgekühlt und für das anschließende SCR-Verfahren wieder aufgeheizt, was in den meisten Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen der Fall ist. Solche Verfahren sind mit hohen Kosten verbunden und die Bildung von CaSO_3 entsprechend der Reaktion $\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$ ist nicht zu vermeiden. Die Anwesenheit von CaSO_3 in Deponiestoffen ist umweltgefährdend.

Die EP-A-0 671 201 beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Schwefeltrioxid und zur Entstickung – insbesondere in Müllverbrennungsanlagen –, wobei Ammoniak bzw. ammoniumhaltige Verbindungen in den Rauchgasstrom vor einem Wärmetauscherpaket, vorzugsweise vor dem letzten Wärmetauscherpaket, oder vor der Rauchgasreinigung in das Rauchgas eingebracht werden, so dass die katalytische Entstickung der entstaubten Rauchgase dann im Niedertemperaturbereich insbesondere zwischen 100°C und 280°C betrieben wird. Zielsetzung ist die Reduzierung der SO_3 -Konzentration vor dem SCR-Reaktor durch Bildung von Ammoniumsulfat. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass nicht nur Ammoniumsulfat-Aerosole gebildet werden, sondern auch Ammoniumhydrogensulfat, das sich später auf den Katalysatoren niederschlägt. Die Ammoniumsulfat-Aerosole sind nur schwer in nachgeschalteten Filtereinrichtungen zu entstauben, so dass die Umwelt erheblich belastet wird. Darüber hinaus ist für die SO_2 -Entfernung ein gesonderter Wäscher notwendig. Das Rauchgas muss nach dem Wäscher wieder aufgeheizt werden, was nicht allein durch Wärmeaustausch gelingt. Somit ist eine Zusatzfeuerung, z. B. Flächenbrenner mit Erdgas, erforderlich. Nachteile sind hohe Investitions- und Betriebskosten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur gleichzeitigen Entschwefelung und Entstickung ohne Bildung von Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumhydrogensulfat zu entwickeln, bei dem der Abbau von NO_x zu N_2 und H_2O erfolgt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Behandlung der Schwefel und Stickoxide enthaltenden Abgase in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe freier Oxide, Carbonate, Hydroxide von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, in einem Reaktor mit festen Katalysatoren durchgeführt wird und bei der Behandlung die Betriebsbedingungen der Gasströmung im freien Reaktionsraum entsprechend der Kennzahlen von Froude im Bereich

$$1 \leq 3/4 \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_k} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_s - \rho_g} \leq 100 \quad \text{mit} \quad \frac{u^2}{g \cdot d_k} = \text{Fr}^2$$

liegen.

Es bedeuten:

μ die relative Gasgeschwindigkeit in m/s

Fr die Froudezahl

ρ_g die Dichte des Gases in kg/m^3

ρ_s die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m^3

d_k den Durchmesser des kugelförmigen Stauteilchens in m

g die Gravitationskonstante in m/s^2

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren trotz der ungefähr stöchiometrischen Fahrweise der NH_3/NO_x -Verhältnisse ein Entstickungsgrad von 95% bis 98% und ein Entschwefelungsgrad von 80% bis 90% erreicht werden kann, wobei die Bildung von Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat und Schwefelsäure vermieden wird. Dieser Vorteil beruht auf der Tatsache, dass bei der katalytischen Behandlung nicht nur NO_x in Stickstoff und Wasserdampf umgewandelt wird, sondern auch SO_2 in SO_3 konvertiert und bei Anwesenheit von freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium eingebunden wird. Hierbei wird die Bildung von Ammoniumsulfaten, Ammoniumbisulfaten bzw. Schwefelsäure unterdrückt. Diese eingebundenen Sulfate von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium können sehr einfach in einer nachgeschalteten Filteranlage, z. B. einem Schlauch- oder Elektrofilter abgetrennt und verwertet werden.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist der Einsatz von Waben- und/oder Plattenkatalysatoren, die neben Titanoxid und Wolfram mehr als 0,5 Gew.-% Vanadumpentoxid enthalten. Hierbei werden die katalytischen Umsätze erhöht. Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass vorzugsweise die Katalysatoren 2% bis 8% Vanadumpentoxid enthalten. Bei dieser Fahrweise werden Entstickungs- und Entschwefelungsgrade von über 95% erreicht.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung ist die Behandlung in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe freier Oxide, Carbonate, Hydroxide von Kalzium, Magnesium, Natrium und

Kalium, mit einer mittleren Korngröße d_{50} zwischen 5 μm und 100 μm . Hierbei erfolgt die Entfernung der Schwefeloxide sehr schnell mit wenig Verbrauch an Zusätzen.

Weiterhin werden vorzugsweise durch die Behandlung in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe von freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, die Kosten minimiert, da Kalziumverbindungen im Vergleich zu Alkaliverbindungen wirtschaftlicher sind.

Als Reduktionsmittel werden NH_3 -abgebende Verbindungen, wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, $(\text{COONH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, HCOONH_4 , NH_3 , Ni_4OH , $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{NH}_2$, NH_2CN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, NaOCN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ und Ni_3 -haltige Abwässer aus photochemischen Anlagen, einzeln oder zu mehreren, vor dem Eintritt in den katalytischen Reaktor in gasförmigem, flüssigem oder festem Zustand an mehreren Stellen in den Rauchgasstrom im Temperaturbereich zwischen 2000 und 100°C eingebracht.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, dass als Reduktionsmittel NH_3 -abgebende Verbindungen in Form verdünnter wässriger Lösungen, vorzugsweise im Temperaturbereich zwischen 300°C und 550°C, in den Rauchgasstrom eingebracht werden. Hierbei wird der Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsraum erhöht und so die Verbesserung der Schwefeleinbindung erreicht.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist die Anwesenheit oder Zugabe von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe von freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, in den Rauchgasstrom vor dem Zusatz von NH_3 -abgebenden Verbindungen. Hierbei wird die Bildung von Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat und Schwefelsäure vollkommen unterdrückt.

Der Reaktor kann von oben oder von unten angeströmt werden. Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass der mit den Katalysatoren bestückte Reaktor wechselweise von oben und von unten anströmbar ist. Durch diese wechselweise Anströmung kann der Reaktor von staubhaltigen Abgasen leicht sauber gehalten und die Blockierung der Kanäle durch Staub vermieden werden. Weiterhin kann die Lebensdauer der Katalysatoren durch den Wechsel der Reaktoranströmung erhöht werden.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor neben dem Abbau von Schwefel- und Stickoxid gleichzeitig für den Abbau von halogenen Verbindungen, halogenisierten organischen Verbindungen, Kohlenwasserstoffen und CO einsetzbar ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor für den Abbau von Schwefel- und Stickoxiden in staubhaltigen Abgasen in der chemischen und metallurgischen sowie in der Zement- und Kalkindustrie, in Kraftwerken und in Müllverbrennungsanlagen im Verfahrensfluss im Temperaturbereich zwischen 200°C und 500°C ohne zusätzliche Vorwärmung des Abgases eingesetzt werden kann.

Eine weitere Ausgestaltung ist erfindungsgemäß die Vorrichtung zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigem Abgas. In den Zeichnungen sind Beispiele der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens dargestellt, die nachstehend näher erläutert werden. Es zeigen schematisch:

Fig. 1 eine Anordnung der Vorrichtung in der Zementindustrie

Fig. 2 eine Vorrichtung für die Zementindustrie

Fig. 3 eine Anordnung der Vorrichtung für Kraftwerke

Fig. 4 eine Vorrichtung für Kraftwerke

Fig. 1 zeigt die Anordnung der erfindungsgemäßen Vorrichtung in einem Zementwerk mit Drehrohröfen für die Klinkerherzeugung. Der SCR-Reaktor mit Katalysatormodulen und Staubbläsern ist in Strömungsrichtung nach dem Schwefelbegas-Zyklonwärmetauscher, bestehend aus den miteinander verbundenen Zyklen Z21 bis Z24, angeordnet. Für die Dosierung von NH_3 -abgebenden Verbindungen sind mehrere Stellen A, B, C, D und E im Temperaturbereich von 300°C bis 1000°C vorgesehen. Für die Dosierung von Ammoniak, Ammoniaklösung bzw. Harnstofflösung werden die Dosierstellen A, B und C bevorzugt. Bei der Dosierung von NH_3 -haltigem Abwasser aus phototechnischen Anlagen und anderen Verbindungen von NH_3 eignen sich bevorzugt die Dosierstellen D und E. Das kalziumhaltige Rohmehl wird zwischen den Zyklen Z1 und Z2 aufgegeben. Nach der Behandlung im SCR-Reaktor wird das Abgas entweder bei Verbundbetrieb über die Rohmaterialmühle und die Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet oder bei Direktbetrieb über den Verdampfungskühler und die Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet.

Fig. 2 zeigt eine Vorrichtung mit Gasführung von unten nach oben, von oben nach unten und wechselweise von unten und von oben.

Für eine wechselweise Gasführung von unten und von oben im Betrieb sind einige zusätzliche Leitungen und Klappen vorgesehen, die in Fig. 2 zu sehen sind. Bei der wechselweisen Schaltung der Abgase von unten nach oben werden Kalziumverbindungen und NH_3 enthaltendes Abgas von unten über Leitung A im Reaktor eingeleitet und über Leitung 5 abgezogen. Hierbei bleiben die Klappen Nr. M1, M4, M6 und M8 geschlossen und Klappen M2, M3, M5 und M7 geöffnet. Danach wird das Abgas über das WT-Gebläse bei Verbundbetrieb über Leitung C zur Rohmaterialmühle und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet oder bei Direktbetrieb über Leitung D zum Verdampfungskühler und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet. Die Klappen M9 und M10 wirken gegenseitig für die Absperrung des Verbund- oder Direktbetriebes. Bei wechselweiser Schaltung der Gasführung von oben werden Kalziumverbindungen und NH_3 enthaltendes Abgas nach dem Zyklonwärmetauscher über die Leitungen E und B von oben in den SCR-Reaktor eingeleitet und von unten über die Leitungen A und F zum WT-Gebläse abgeleitet. Hierbei bleiben die Klappen M1, M8, M5, M3, M4 und M6 offen und Klappen M2 und M7 geschlossen. Danach wird Abgas über das WT-Gebläse bei Verbundbetrieb über Leitung C zur Rohmaterialmühle und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet oder bei Direktbetrieb über Leitung D zum Verdampfungskühler und zur Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet.

Bei einem Störfall oder Abstellen des SCR-Reaktors wird die Zugabe von NH_3 -abgebenden Verbindungen abgestellt und über einen Bypass, d. h. über Leitung F über das WT-Gebläse entweder zur Rohmaterialmühle oder zum Verdampfungskühler abgeleitet. Dabei bleiben die Klappen M2, M4, M6 geöffnet und die Klappen M3, M1, M8, M7 und M5 geschlossen. Die Kaltluftklappe M9 ist zur Regelung der Abgastemperatur vor dem SCR-Reaktor vorgesehen.

Bei einer Auslegung mit Gasführung nur von unten sind die Leitung E und die Klappen M1, M8 und M7 überflüssig und somit die Vorrichtung nur mit einem SCR-Reaktor, Bypass-Leitung F und die Klappen M3, M4, M5, M6 vorgese-

hen. Im Zusammenhang mit Platz- und Kostenersparnissen können zwei einzelne Klappen mit einer Umschaltklappe ausgestattet sein. Außerdem kann das WT-Gebläse je nach Platzbedarf und Auslegung kurz nach dem Zyklonwärmetauscher installiert sein.

Der SCR-Reaktor ist beispielsweise mit fünf Katalysatorlagen mit Modulen für SO_x - und NO_x -Abbau und einer Katalysatorlage mit Modulen für Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidabbau vorgesehen. Je nach Anteil an SO_x , NO_x , Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid kann die Anzahl der Katalysatorlagen geändert werden. Die Katalysatorelemente bzw. Katalysator-Module werden gaseitig gegen Erosion von staubhaltigen Abgasen mit Verschleißschutz bzw. Verschleißgittern aus Hartmetall oder Keramik versehen. Bei wechselweiser Gasführung von oben und unten wird beidseitig ein Verschleißschutz von ca. 5-20 mm angebracht.

Weiterhin sind für die Reinigung der Katalysatorenoberfläche gaseitig Staubbläser für jede Katalysatorlage vorgesehen. Bei wechselweiser Gasführung im Betrieb von oben und unten sind die Staubbläser beidseitig vorgesehen. Die Luft für die Staubbläser wird vor dem Eintritt in den Reaktor auf ca. 250°C erhitzt.

Fig. 3 zeigt die Anordnung der erfindungsgemäßen Vorrichtung für Kraftwerke zwischen Kessel und Luftvorwärmer. Additive, z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, werden nach Kessel und vor der NHOH -Dosierung zugegeben.

Fig. 4 zeigt die Gasführung von unten oder von oben bzw. in wechselweisem Betrieb von unten und oben analog zu der Beschreibung in Fig. 2 für Zementwerke. Im Vergleich zu Zementwerken wird das Abgas in Kraftwerken nach dem SCR-Reaktor über Luftvorwärmer und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele erläutert.

In einem Zementwerk mit Abgasvolumen von 100000 $\text{m}^3_{\text{N},0}/\text{h}$ ist eine Anlage entsprechend Fig. 2 installiert. Es werden Versuche mit Teilgasströmen von 3000-10000 $\text{m}^3_{\text{N},0}$ durchgeführt. Vor der Einleitung in den Reaktor hat das Rohgas folgende Zusammensetzung:

NO_x -Gehalt (berechnet als NO_2) = 1500 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N},0}$, SO_2 -Gehalt = 500 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N},0}$, Staubgehalt = 8000 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N},0}$, O_2 -Gehalt = 3,2 vol.-%

Temperatur im Reaktor = 520°C

Die Dichte des Gases wird anhand der Gaszusammensetzung berechnet. Der Staubgehalt vor Eintritt in den Reaktor (überwiegend CaO und $\text{Ca}(\text{OH})_2$) beträgt 8000 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N},0}$. Die ermittelte Korndichte des Staubes liegt bei 3,1 kg/m^3 . Anhand dieser Daten und Betriebsbedingungen wird entsprechend den Kennzahlen von Froude eine Gasgeschwindigkeit von 6,5 m/s ermittelt.

Bei den Versuchen werden Wabenkatalysatoren mit unterschiedlichen Anteilen an Aktivkomponenten und folgenden Spezifikationen eingesetzt:

freie Öffnungsfläche = 85%

Pitch = 11 mm

lichte Weite der Kanäle = 10 mm

Wandstärke = 1 mm.

Der Gehalt an Aktivkomponente (z. B. V_2O_5) in den Katalysatoren beträgt 0,1%, 0,3%, 1%, 3% und 5%. Als Reduktionsmittel wird gasförmiges NH_3 vor dem Eintritt in den Reaktor mit einer Stöchiometrie, d. h. einem Molverhältnis NH_3/NO_x von 0,85 zugegeben.

Für die Versuche wird als Verschleißschutz ein Stahlgitter aus Edelstahl auf dem Modul des Katalysators vor dem Eintritt des staubhaltigen Abgases angebracht.

Die Gaskomponenten NO_x , SO_x , NH_3 , CO , CO_2 und H_2O werden kontinuierlich vor und nach dem Reaktor mittels eines Multikomponenten-Analysators MCS-100 gemessen.

Der Abbau der wichtigsten Komponenten in Abhängigkeit vom Gehalt an Aktivkomponente V_2O_5 ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Aktivkomponente des Katalysators	NO_x -Abbau	SO_x -Abbau	Abbau Kohlenwasserstoffe
0,1 % V_2O_5 -Gehalt	34	3	10
0,3 % V_2O_5 -Gehalt	42	5	15
1,0 % V_2O_5 -Gehalt	56	22	30
3,0 % V_2O_5 -Gehalt	75	70	55
5,0 % V_2O_5 -Gehalt	95	90	70

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren NO_x und SO_x bei Einstellung geeigneter Betriebsbedingungen Gasströmung und Auswahl der Aktivkomponenten abgebaut werden.

Bei den Versuchen mit 5% V_2O_5 liegt der NH_3 -Gehalt im Abgas bei < 1 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N},0}$. Die Analysen des Staubes nach Katalysator zeigen keinerlei Bildung von Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder CaSO_3 . Der SO_x -Gehalt wird als CaSO_4 gebunden. Darüber hinaus werden bei diesen Versuchen keine Staubablagerungen im Reaktor oder in den Katalysatorkanälen festgestellt.

In einer weiteren Versuchsreihe werden die Betriebsbedingungen der Gasströmung im freien Reaktionsraum bei gleicher Gaszusammensetzung, gleichem Staubgehalt und gleichen Katalysatoren außerhalb der erfindungsgemäßen Kennzahlen von Froude geändert. Dabei wird festgestellt, dass der NO_x -Abbau bei Gasgeschwindigkeiten von unter 4 m/s

stark zurückging und die Druckdifferenz am Reaktor ansteigt. Die Folge ist eine totale Verstopfung der Katalysatorkanäle mit Staub.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen, die Schwefel- und Stickoxide enthalten, in einem Temperaturbereich von 200°C bis 500°C mittels Reduktionsmitteln in einem Reaktor, der mit festem Katalysator mit Strömungskanälen, bei dem die freie Öffnungsfläche des Katalysators mehr als 50% beträgt und bei dem die Kanäle des Katalysators einen hydraulischen Durchmesser über 2 mm aufweisen, bestückt ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass

a) die Behandlung im Reaktor in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium durchgeführt wird,

b) bei der Behandlung die Betriebsbedingungen der Gasströmung im freien Reaktionsraum entsprechend der Kennzahlen von Froude im Bereich

$$1 \leq 3/4 \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_k} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} \leq 100$$

mit

$$\frac{u^2}{g \cdot d_k} = Fr^2$$

eingestellt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktor Waben- und/oder Plattenkatalysatoren eingesetzt werden, die neben Titandioxid und Wolfram mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 2–8%, Vanadiumpentoxid enthalten.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, mit einer mittleren Korngröße d_{50} zwischen 5 µm und 100 µm durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Abgases vorzugsweise in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel NH_3 -abgebende Verbindungen $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)HCO_3$, $(COONH_3)_2H_2O$, $HCOONH_4$, NH_3 , NH_4OH , $H_2O-CO-NH_2$, NH_2CN , $Ca(CN)_2$, $NaOCN$, $C_2H_4N_4$, $C_3H_6N_6$ oder NH_3 -haltige Abwässer aus photochemischen Anlagen, einzeln oder zu mehreren, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die NH_3 -abgebenden Verbindungen vor dem Eintritt der Abgase in den Reaktor in gasförmigem, flüssigem oder festem Zustand in den Rauchgasstrom im Temperaturbereich zwischen 200°C und 1000°C eingebracht werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die NH_3 -abgebenden Verbindungen in Form verdünnter wässriger Lösungen im Temperaturbereich zwischen 300°C und 550°C in den Rauchgasstrom eingebracht werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Anwesenheit oder der Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium in den Rauchgasstrom vorzugsweise vor dem Einsatz von NH_3 -abgebenden Verbindungen erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor von oben oder von unten angeströmt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor wechselweise von oben und von unten angeströmt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor neben den Abbau von Schwefel- und Stickoxiden gleichzeitig für den Abbau der halogenen Verbindungen, halogenisierten organischen Verbindungen, Kohlenwasserstoffe und CO eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor für den Abbau von Schwefel- und Stickoxiden in staubhaltigen Abgasen in der chemischen und metallurgischen sowie in der Zement- und Kalkindustrie, in Kraftwerken und in Müllverbrennungsanlagen im Verfahrensfluss im Temperaturbereich zwischen 200°C und 500°C ohne zusätzliche Vorwärmung des Abgases eingesetzt wird.

13. Vorrichtung zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen eines Zementwerks, die Schwefel- und Stickoxide enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor nach dem Zyklonwärmetauscher im Abgasstrom (und vor der Rohrmahlmühle und vor Bypass zum Verdampfungskühler) angeordnet ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von NH_3 -abgebenden Verbindungen vorzugsweise im Bereich der Rohrmehlaufgabe und/oder kurz nach der Rohrmehlaufgabe, vorzugsweise vor dem

DE 100 11 325 A 1

letzten Zyklon in den Wärmetauscher erfolgt.

15. Vorrichtung zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen eines Kraftwerks, die Schwefel- und Stickoxide sowie Halogenverbindungen, halogenierte organische Verbindungen, Kohlenwasserstoffe und CO enthalten, nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor nach dem Kessel im Abgasstrom und vor dem Luftvorwärmer angeordnet ist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

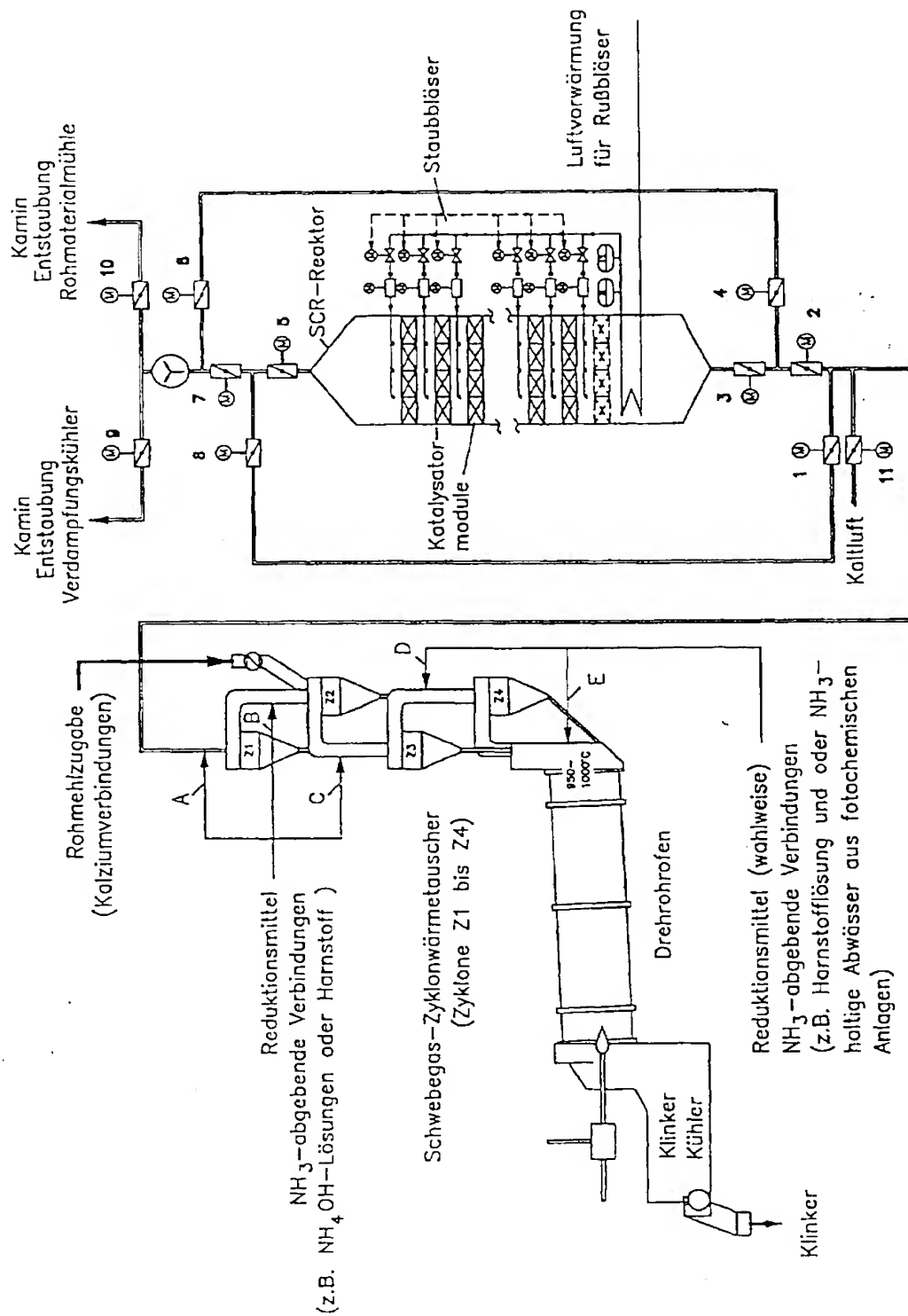
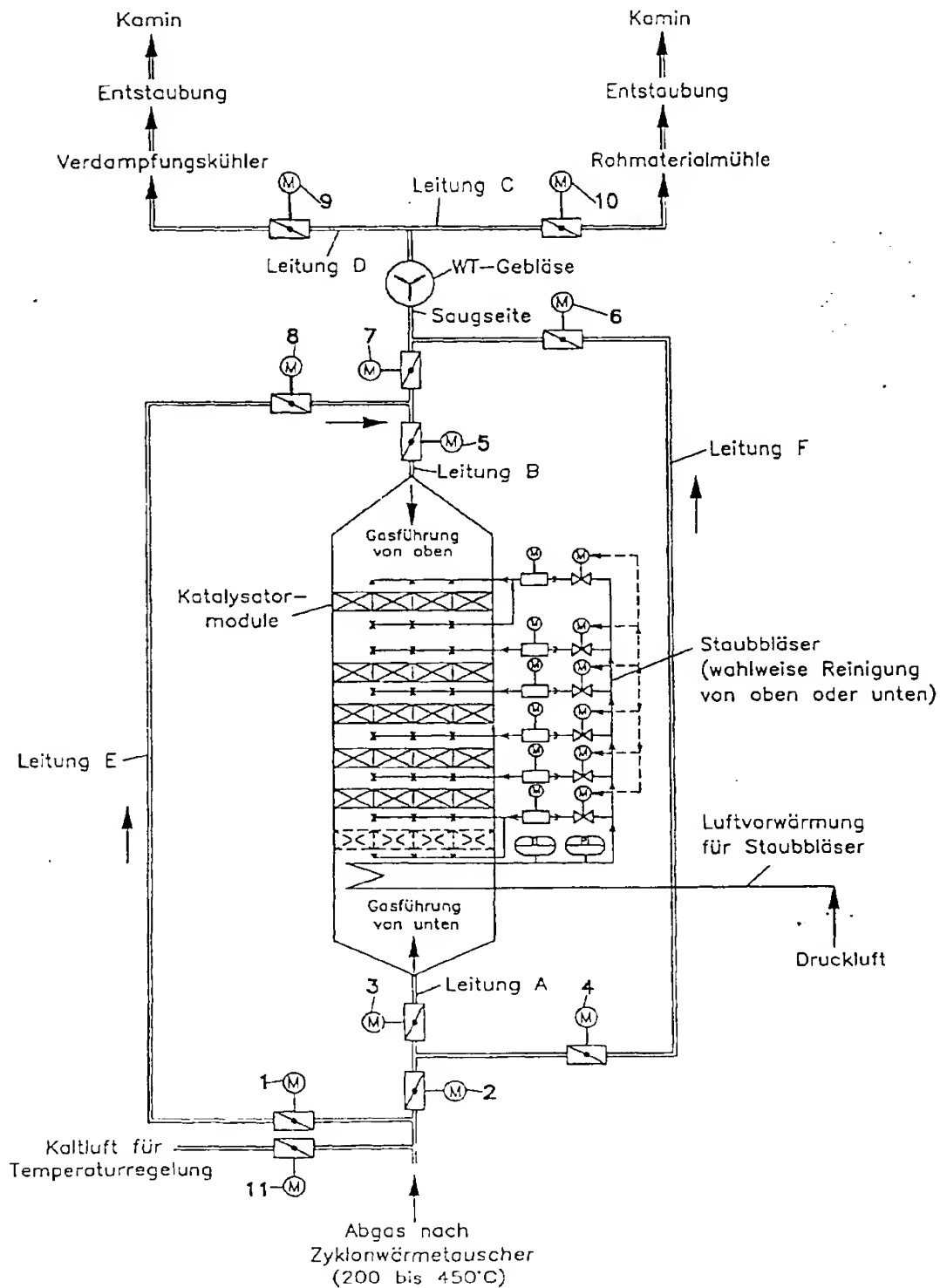


Fig. 2



11.03.00

Fig. 3

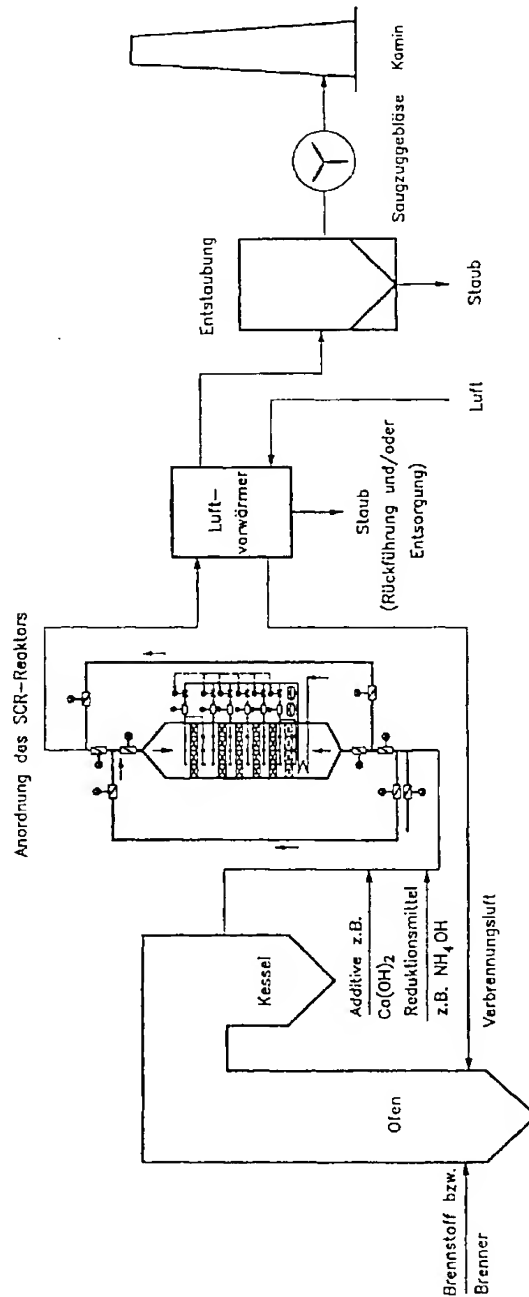


Fig. 4

